

125-20A

AU 11: 49100

JO 3134072

JUN 1991

A

<p>91-211807/29 A97 G02 TEIKOKU INK MFG KK (TOMO) 20.10.89-JP-271485 (07.06.91) C09d-11 2-Components ink discolouring with UV radiation - comprises 1st compsn. of photoactivator dispersed in ink vehicle and 2nd compsn. of decolourising agent in ink vehicle C91-092006</p>	<p>TEI 20.10.89 *JO 3134-072-A G(2-A4A)</p>
<p>Full Patentees: Teikoku Ink Mfg. KK; Tomoegawa Paper Mfg. KK.</p> <p>A 2-component ink, which discolours with UV radiation, contains a first ink compsn. (a) and second ink compsn. (b). (a) consists of a photoactivator dissolved or dispersed in a printing ink vehicle and having viscosity of 100-10,000 centipoise. (b) consists of a decolourising agent dissolved or dispersed in a printing ink vehicle and having viscosity of 100-10,000 centipoise.</p> <p>USE/ADVANTAGE - The ink is used for measuring the life of the UV radiation instruments, or for the office administration of secret documents, recording material and for screen printing ink. (7pp Dwg.No.0/0)</p>	

C 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
Suite 401, McLean, VA22101, USA

Unauthorized copying of this abstract not permitted

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-134072

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月7日

C 09 D 11/00  
11/02

P SW  
P TC

7038-4 J  
7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 紫外線変色性インキ

⑯ 特 願 平1-271485

⑰ 出 願 平1(1989)10月20日

⑱ 発 明 者 鍋 木 良 招 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所用宗工場内

⑲ 発 明 者 東 孝 雄 東京都中央区京橋1丁目5番15号 株式会社巴川製紙所内

⑳ 発 明 者 清 章 訓 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所用宗工場内

㉑ 出 願 人 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

㉒ 出 願 人 帝国インキ製造株式会社 東京都港区三田4丁目4番12号

㉓ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛

最終頁に続く

#### 明細書

#### 1. 発明の名称

紫外線変色性インキ

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 印刷インキビヒクルに溶解または分散された光活性剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第一インキ組成物、及び印刷インキビヒクルに溶解または分散された変色剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第二インキ組成物よりなることを特徴とする二成分分離型紫外線変色性インキ。

(2) 印刷インキ溶剤に溶解又は分散された光活性剤を含有する第一インキ組成物、及び印刷インキビヒクルに溶解または分散された変色剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第二インキ組成物よりなることを特徴とする二成分分離型紫外線変色性インキ。

(3) 印刷インキビヒクルに溶解または分散された

光活性剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第一インキ組成物、及び印刷インキ溶剤に溶解または分散された変色剤を含有する第二インキ組成物よりなることを特徴とする二成分分離型紫外線変色性インキ。

(4) 常温で固形状の印刷インキビヒクルに固溶又は分散された光活性剤を含有する第一インキ組成物、及び常温で固形状の印刷インキビヒクルに固溶又は分散された変色剤を含有する第二インキ組成物よりなることを特徴とする二成分分離型紫外線変色性インキ。

#### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、紫外線の照射器具の一部に塗布して寿命を測定したり、秘密文書の事務管理や、記録材料或いはスクリーン印刷用インキ等の各種印刷インキとして、各種の分野で利用できる二成分分離型紫外線変色性インキに関する。

〔従来の技術及び発明が解決すべき課題〕

従来、紫外線ランプ等の紫外線を含む光線を生ずる照明器具の能力、寿命を推定し得るような紫外線測定手段は殆ど実用化されておらず、また紫外線を用いて発色させる秘密文書などの保管管理や、記録材料或いは各種印刷インキ等についてもあまり知られておらず、僅かに螢光発色を応用した隠しインキが知られているのみであり、それも広く利用されているものではなかった。

本発明者は、先に光活性剤と変色剤を含有する紫外線変色性インキを提案したが、インクが液状の場合、発色安定性が未だ十分でないという問題があることが分かった。

本発明は、上記の様な実状に鑑みてなされたものである。

したがって、本発明の目的は、紫外線の照射器具の一部に塗布して寿命を測定したり、秘密文書の事務管理や、記録材料或いはスクリーン印刷用インキ等の各種印刷インキとして、各種の分野で利用でき、しかも安定した紫外線変色性を有する紫外線変色性インキを提供することにある。

第3の二成分分離型紫外線変色性インキは、印刷インキビヒクルに溶解または分散された光活性剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第一インキ組成物、及び印刷インキ溶剤に溶解または分散された変色剤を含有する第二インキ組成物よりなることを特徴とする。

第4の二成分分離型紫外線変色性インキは、常温で固形状の印刷インキビヒクルに固溶又は分散された光活性剤を含有する第一インキ組成物、及び常温で固形状の印刷インキビヒクルに固溶又は分散された変色剤を含有する第二インキ組成物よりなることを特徴とする。

なお、本発明において、「変色性」とは、変色、即ち、一つの色が他の色に変化する場合の外、発色または褪色を意味する場合も含む。

本発明の二成分分離型紫外線変色性インキが常品で液状の場合において、第一インキ組成物及び第二インキ組成物に印刷インキビヒクルが使用されている場合、それ等インキ組成物は、100～10,000センチポイズの範囲の粘度を有することが

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、検討の結果、光活性剤と変色剤とを分離して、常温固形状又は特定の粘度を有する二成分分離型の紫外線変色性インキとすることによって、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、二成分分離型紫外線変色性インキに関するものであって、第1の二成分分離型紫外線変色性インキは、印刷インキビヒクルに溶解または分散された光活性剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第一インキ組成物、及び印刷インキビヒクルに溶解または分散された変色剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第二インキ組成物よりなることを特徴とする。

第2の二成分分離型紫外線変色性インキは、印刷インキ溶剤に溶解又は分散された光活性剤を含有する第一インキ組成物、及び印刷インキビヒクルに溶解または分散された変色剤を含有する粘度100～10,000センチポイズの第二インキ組成物よりなることを特徴とする。

必要であり、そして好ましい粘度範囲は2,000～5,000センチポイズである。なお、本発明において、粘度は、ブルックフィールド粘度計により25℃で測定した値を意味する。印刷インキビヒクルを含有する上記第一インキ組成物及び第二インキ組成物の粘度が、10,000センチポイズよりも高くなると、両者のインキ組成物の混合が良好に実施することができず、また印刷原板から被印刷体へのインキの転移が良好に行われなくなる。一方、粘度が1,000センチポイズよりも低くなると、印刷原板へのインキの乗りが悪くなる。

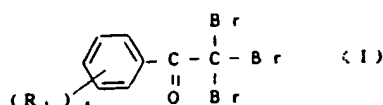
以下、本発明において使用される各成分について説明する。

本発明において第一インキ組成物に使用される光活性剤としては、次のものをあげることができる。

トリハロゲンメチル基含有化合物：例えば、テトラプロモメタン、p-ニトロベンジルトリプロマイド、プロモトリクロロメタン、テトラクロロテトラヒドロナフタレン、1,1,1-トリプロモ-2-

チル-2-プロパノール、トリクロロアセトアミド等。

一般式 (I) で示される化合物：

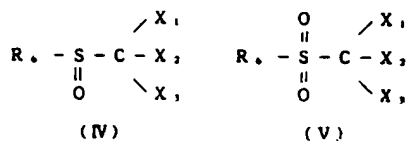


(式中、R<sub>1</sub> は置換基を表わし、具体的には、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アセチル基、ハロアセチル基、アルキルアリール基、アルコキシ基等を表わし、x は 1 ないし 5 を意味する。但し、x が 2 以上の場合、R<sub>1</sub> の両者が同じ置換基を意味する必要はない。)

例えば、o-ニトロ-α, α, α-トリプロモアセトフェノン、m-ニトロ-α, α, α-トリプロモアセトフェノン、p-ニトロ-α, α, α-トリプロモアセトフェノン、α, α, α-トリプロモアセトフェノン、α, α, α, m-テトラプロモアセトフェノン、α, α, α, α', α', α', -ヘキサプロモ-p-ジアセチルベンゼン等。

α-トリプロモメチルピリジン、2,5-ジ-トリプロモメチル-3,4-ジプロモチオフェン等。

一般式 (IV) 及び (V) で示される化合物：



(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及び X<sub>3</sub> は、それぞれ水素原子、塩素原子及び臭素原子から選ばれた一つであるが、それ等全部が同時に水素原子であることはなく、R<sub>1</sub> は置換または未置換のアリール基または複素環基、または基



を表わす。)

例えば、ヘキサプロモジメチルスルホキサイド、ヘキサプロモジメチルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、4,6-ジメチルピリジン-2-トリプロモメチルスルホン、テトラプロモジメチルスルホン

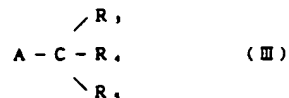
一般式 (II) で示される化合物：



(式中、R<sub>1</sub> はアルキル基、アリール基または置換基を有するアリール基を表わし、X はハロゲン原子を表わす。)

例えば、2,4-ジニトロベンゼンスルフェニルクロライド、o-ニトロベンゼンスルフェニルクロライド等。

一般式 (III) で示される化合物：



(式中、A は置換されていてもよい異節環状化合物残基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、それぞれ水素原子、塩素原子、臭素原子から選ばれた基であり、但し、それ等が全て同時に水素原子であることはない。)

例えば、ω, ω, ω-トリプロモキナリジン、2-ω, ω, ω-トリブチルメチル-4-メチルキノリン、ω-ブチルレビジン、4-フェニル-6-ω, ω, ω

等。

本発明において第二インキ組成物に使用される変色剤は、上記の光活性剤が紫外線の作用により遊離基を生成した際に、この遊離基の作用により色が変化する化合物であって、そのような変色剤としては、本来無色の物質であるが、遊離基の作用により有色に変化するものと、本来固有の着色を持つものが遊離基の作用によって別の色に変化するか、或いは脱色されるものがある。

それ等の代表的具体例をあげれば、前者の例としては、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、トリフェニルアミン、N-ヒドロキシエチル-N-エチルアニリン、p,p'-メチレンビス(N,N'-ジエチルアニリン)等のアミン化合物、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン、ロイコメチレンブルー等の色素のロイコベース、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-メチルアミノ-8-クロロフルオラン、3-ジメチルアミノ-8-メトキシフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-8-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノベン

ゾ(a)-フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-アミノフルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-8-メチル-7-クロルフルオラン等のフルオラン化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メトキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-(3,4-メトキシフェニル)メタン、ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン等のポリアリーラルカン化合物、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノ)スチリル-5-(p-ジエチルアミノ)フェニル-2-ピラゾリン等の化合物をあげることができる。

一方、後者の例としては、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンストラキノ系、イミノナ

フトキノ系、アゾメチン系等の各種の色素を上げることができ、具体的には、オーラミン、ピクトリアブルー、ベンゾインメチレンブルー、ローダミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、p-メトキシベンゾイル-p-ジエチルアミノ-o-メチルフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロンなどを有効に使用することができる。

上記光活性剤及び変色剤を溶解、分散又は固溶させるための印刷インキ溶剤及び印刷インキビヒクルとしては、従来から知られている印刷インキ溶剤、及び蒸発乾燥型、酸化重合型、熱硬化型、常温固形型等、種々のタイプの印刷インキビヒクルが使用できる。使用できる成分としては、例えば下記に示す天然樹脂、天然加工樹脂、合成樹脂、ワックス、溶剤等があげられ、それらは、光活性剤及び変色剤の種類に応じて適宜選択して使用する。その場合、第一インキ組成物及び第二インキ組成物は、それ等が常温で液状であって皮膜形成

成分を含有する場合には、粘度が100～10,000センチポイズの範囲内になるように各成分を選択することが必要である。

ワックス類：

カルナバワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等。

天然樹脂、天然加工樹脂：

ロジン、マレイン酸変性ロジンその他のロジン誘導体、シェラック、カゼイン、アルキッド樹脂、大豆油変性アルキッド樹脂及びヤシ油変性アルキッド樹脂などの油変性アルキッド樹脂、セルロース誘導体、石油樹脂。

合成樹脂：

低分子量ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ビニル共重合体ラテックス及び合成ゴムラテックスなどの合成樹脂ラテックス、アミノ樹脂、熱反応型不飽和炭化水素樹脂等。

溶剤：

マシン油、スピンドル油、灯油その他の石油系

溶剤、芳香族溶剤、アルコール類、ケトン類、エステル類、水、重合アマニ油、桐油脱水ヒマシ油、オイテシカ油等。

本発明の第一及び第二インキ組成物には、必要に応じて酸化防止剤、チタンホワイト、酸化亜鉛、アルミナ、酸化アルミニウムなどの隠蔽剤、シリカ粉末等の増粘剤、カーボンブラック、タルク、カオリン、酸化鉄、フタロシアニン、キナクリドン等の顔料、染料のような色調整剤を添加することもできる。

また、変色性感度の調整のために、紫外線吸収剤を添加することもできる。本発明で用いられる紫外線吸収剤としては、従来から一般に使用されている紫外線吸収剤をあげることができ、具体的には、例えば、p-アミノ安息香酸誘導体(PABA 誘導体)、性皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、カンファー誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ウロカニン酸誘導体、含窒素複素環誘導体等をあげることができる。

本発明において、光活性剤と変色剤、及び所望

によって添加される紫外線吸収剤のインキ中における配合比率は、印刷物の紫外線照射による発色後の濃度や発色感度などによって、適宜設定することができ、任意の処方のもので使用できる。

本発明の二成分分離型紫外線変色性インキは、その第一インキ組成物及び第二インキ組成物を、印刷作業の直前に混合して使用する。混合して得られた紫外線変色性インキは、凹版、凸版、平版、孔版、スクリーン等、所望の印刷方法に使用することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって詳細に説明する。なお、実施例中の部数は、全て重量部を表わす。

#### 実施例 1

下記の組成よりなる二種類のインキ組成物を調製した。

##### 第一インキ組成物（光活性剤インキ）

トリクロロメチルフェニルスルホン	10部
エチルセルロース	10部
酢酸 $\alpha$ -ブチル	20部

製した。

##### 第二インキ組成物（変色剤インキ）

トリプロモメチルフェニルスルホン	3部
テルペン樹脂	10部
トルエン	15部
4-メチル-2-ペンタノン	5部

粘度：200 センチポイズ

##### 第三インキ組成物（変色剤インキ）

ビス(4-ジベンジルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン	5部
テルペン樹脂	10部
トルエン	15部
4-メチル-2-ペンタノン	5部

粘度：200 センチポイズ

上記の二種類のインキ組成物を、使用直前に1:1の割合で混合し、均一な紫外線発色性インキを得た。この紫外線発色性インキは、スクリーン印刷用インキとしての適性を有していた。この紫外線発色性インキを用いてスクリーン印刷を行ったところ、印字部分は最初無色であったが、太陽光

キシレン 20部

粘度：2,000 センチポイズ

##### 第二インキ組成物（変色剤インキ）

3-シクロヘキシル-6-

クロロフルオラン 8部

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)

ベンゾトリアゾール 1部

エチルセルロース 10部

酢酸 $\alpha$ -ブチル 20部

キシレン 20部

粘度：2,000 センチポイズ

上記の二種類のインキ組成物を、使用直前に1:2.5の割合で混合し、均一な紫外線発色性インキを得た。この紫外線発色性インキは、油性スクリーンインキとしての適性を有していた。この紫外線発色性インキを用いてスクリーン印刷を行ったところ、印字部分は最初無色であったが、太陽光に2分間照射することにより緑色に変化した。

#### 実施例 2

下記の組成よりなる二種類のインキ組成物を調

製した。

##### 実施例 3

下記の組成よりなる二種類のインキ組成物を調製した。

##### 第一インキ組成物（光活性剤インキ）

トリプロモメチルフェニルスルホン	5部
アミノ油変性アルキッド	15部
ナフテン酸コバルト	0.1部
石油系インキオイル（インク	15部

オイル5号、日本石油社製）

粘度：50,000センチポイズ

##### 第二インキ組成物（変色剤インキ）

3-N-エチル-N-イソペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン	10部
アミノ油変性アルキッド	15部
石油系インキオイル（インク	15部

オイル5号、日本石油社製）

粘度：50,000センチポイズ

上記の二種類のインキ組成物を、使用直前に1:0.75の割合で混合し、均一な紫外線発色性インキ

を得た。この紫外線発色性インキは、オフセットインキとしての適性を有していた。この紫外線発色性インキを用いてオフセット印刷を行ったところ、印字部分は最初無色であったが、出力11.2KVの高圧水銀灯の4灯を用いて10秒間照射すると黒色に発色した。

#### 実施例4

下記の組成よりなる二種類のインキ組成物を調製した。

##### 第一インキ組成物（光活性剤インキ）

トリクロロメチルフェニルスルホン	20部
酢酸 $\alpha$ -ブチル	40部
キシレン	40部

##### 第二インキ組成物（変色剤インキ）

3-シクロヘキシル-6-	
クロロフルオラン	8部
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)	
ベンゾトリアゾール	1部
エチルセルロース	50部
酢酸 $\alpha$ -ブチル	70部

クロロフルオラン	8部
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)	
ベンゾトリアゾール	1部
酢酸 $\alpha$ -ブチル	20部
キシレン	20部

上記の二種類のインキ組成物を、使用直前に1：2の割合で混合し、均一な紫外線発色性インキを得た。この紫外線発色性インキは、油性スクリーンインキとしての適性を有していた。この紫外線発色性インキを用いてスクリーン印刷を行ったところ、印字部分は最初無色であったが、太陽光に2分間照射するとオレンジ色に変化した。

#### 実施例6

下記の組成よりなる二種類のインキ組成物を調製した。

##### 第一インキ組成物（光活性剤インキ）

トリプロモメチルフェニルスルホン	3部
カルナバワックス	10部
低分子量ポリエチレン	8部
オレイン酸	5部

キシレン 70部

粘度：3.000センチポイズ

上記の二種類のインキ組成物を、使用直前に1：9の割合で混合し、均一な紫外線発色性インキを得た。この紫外線発色性インキは、油性スクリーンインキとしての適性を有していた。この紫外線発色性インキを用いてスクリーン印刷を行ったところ、印字部分は最初無色であったが、太陽光に2分間照射するとオレンジ色に変化した。

#### 実施例5

下記の組成よりなる二種類のインキ組成物を調製した。

##### 第一インキ組成物（光活性剤インキ）

トリクロロメチルフェニルスルホン	10部
エチルセルロース	10部
酢酸 $\alpha$ -ブチル	20部
キシレン	20部

粘度：2.000センチポイズ

##### 第二インキ組成物（変色剤インキ）

3-シクロヘキシル-6-

粘度：200センチポイズ（但し、100℃）

##### 第二インキ組成物（変色剤インキ）

トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン	10部
カルナバワックス	10部
低分子量ポリエチレン	8部
オレイン酸	5部

粘度：200センチポイズ（但し、100℃）

上記の二種類のインキ組成物を、使用直前に100℃に加熱しながら1：0.5の割合で混合し、得られた融液を厚さ8 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名ルミラー、東レ製）上にホットメルトコーティング法により塗布し、感熱溶融転写型のインキシートを作製した。このインキシートを所定のサイズに裁断し、カセットケースに装填して、サーマルプリンター（PC-PR201TR、NEC製）を用いて、上質紙上に印字した。印字部は最初無色であったが、キセノンフラッシュランプ（入力10mJ/cm<sup>2</sup>）で照射したところ、青色に発色した。

特開平 3-134072 (7)

〔発明の効果〕

本発明の二成分分離型紫外線変色性インキは、光活性剤と変色剤とが、別々の印刷インキビヒクルに溶解、分散又は固溶されているため、光活性剤と変色剤とが互いに影響を及ぼし合うことがなく、したがって、インキの変色性を長期間安定に維持することができる。

そして、使用に際して、第一インキ組成物と第二インキ組成物を混合し、目的物の上に印刷しておく、紫外線を含む光線の照射を受けた際に、紫外線の線量に応じて変色、発色あるいは褪色し、例えば淡紫―濃紫、淡青―濃青、変色剤の種類に応じて紫系、青系、赤系等各種の着色が得られる。

したがって、本発明の二成分分離型紫外線変色性インキは、紫外線の線量を測定する場合に用いることもできるし、秘密文書などの保管管理や、記録材料或いはスクリーン印刷用インキ等の各種印刷インキとして、効果的に用いることができる。さらに又、紫外線硬化型の組成物を塗布し、紫外線を照射して硬化させるような場合、本発明の二

成分型紫外線変色性インキを使用して、目的物の端部もしくは目的物に並列したものに、線、図画等を筆記しておけば、紫外線の照射線量に応じた変色により、紫外線硬化組成物の硬化の程度を認識できるので、その組成物の硬化制御に利用することも可能である。

特許出願人 株式会社巴川製紙所

外 1 名

代理人 弁理士 渡部 剛

第 1 頁の続き

②発 明 者	岡 島	哲 也	東京都三鷹市野崎 1-10-1	帝国インキ製造株式会社三鷹研究所内
②発 明 者	伊 藤	暢 人	東京都三鷹市野崎 1-10-1	帝国インキ製造株式会社三鷹研究所内